

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

WEST

Detail Page

1.Document ID: JPH10194944A

Application Number: 1179397

Publication Date: 19980728

Title:

- ULTRAVIOLET LIGHT PROTECTIVE MATERIAL

Inventor(s):

- NISHIMURA HIROCHIKA
- ARAKI HIROMITSU

Assignee:

- POLA CHEM IND INC

Priority:

- Priority Country: JP
- Priority Number: 1179397
- Priority Date: 19970106

IPC:

- A61K 7/42
- A61K 7/00

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-194944

(43)公開日 平成10年(1998) 7 月28日

(51)Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/42
7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/42
7/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-11793

(22)出願日 平成 9 年(1997) 1 月 6 日

(71)出願人 000113470

ポーラ化成工業株式会社
静岡県静岡市弥生町 6 番 48 号

(72)発明者 西村 博睦

神奈川県横浜市神奈川区高島台 27 番地 1
ポーラ化成工業株式会社横浜研究所内

(72)発明者 荒木 啓光

東京都板橋区舟渡 2 - 8 - 16 株式会社科
薬開発部内

(54)【発明の名称】 紫外線防護料

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 本発明は、白浮きしない均一に保護しうる紫外線防護料を提供することを課題とする。

【課題の解決手段】 酸化鉄被覆マイカと金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタンとを紫外線防護料に含有させる。本発明によれば、白浮きしない均一に保護しうる紫外線防護料が提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化鉄被覆マイカと金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタンとを含有することを特徴とする紫外線防護料。

【請求項2】 金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタンとの含有量の比が10:1~2:1であることを特徴とする、請求項1に記載の紫外線防護料。

【請求項3】 酸化鉄被覆マイカの含有量が0.1~5重量%、金属酸化物被覆セリサイトの含有量が10~50重量%、二酸化チタンの含有量が1~20重量%である、請求項1~3の何れか一項に記載の紫外線防護料。

【請求項4】 酸化鉄被覆マイカの含有量が0.1~5重量%、金属酸化物被覆セリサイトの含有量が10~50重量%、二酸化チタンの含有量が1~20重量%を含有する化粧料又は皮膚外用医薬。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は紫外線防護料に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線の人体に及ぼす影響は、日焼け、日光やけど、色素沈着など古くから知られている好ましくない作用に加えて、近年では、DNA等の遺伝子の切断、コラーゲン繊維の切断、老化の促進、発ガン作用等の更に好ましくない影響が明らかになりつつあり、フロン等の影響でオゾンホールが形成し透過紫外線量が増加している昨今、紫外線からの防御はますます重要性を増している。この様な紫外線に対してこれまで有効とされてきた防御法は、二酸化チタンを主体とした紫外線防護料で皮膚を被覆して紫外線を遮断する方法である。しかしながら、二酸化チタンによる紫外線からの保護は、二酸化チタンが隠蔽力の高い白色粉体であることから塗布面が厚ぼったく真っ白になってしまったり、のびが重い

ため均一な広がりができず、保護強度にムラができてしまう等の欠点があった。この為、その保護作用の一部を有機のパラアミノベンゼン誘導体や桂皮酸誘導体などの紫外線吸収剤で代替する試みが為されたが、これらは時としてアレルギーを起こすなどの問題を起こすことがあり、好ましいものではなかった。即ち、白浮きがせず、均一に保護しうる紫外線防護料が求められていた。

【0003】

【0003】一方、酸化鉄被覆マイカ、金属酸化物被覆セリサイト、二酸化チタンはそれぞれ化粧品原料であり、粉体として使用されているが、これらを組み合わせることは全く知られていなかった。又、これらを組み合わせることにより、白浮きしない均一に保護しうる紫外線防護料が得られることも全く知られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な状況下為されたものであり、白浮きしない均一に保護しうる

紫外線防護料を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの様な状況に鑑みて、白浮きしない均一に保護しうる紫外線防護料を求めて鋭意研究を重ねた結果、酸化鉄被覆マイカと金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタンとを含有する紫外線防護料にその様な作用を見いだし発明を完成させるに至った。以下、本発明について発明の実施の形態を中心に詳細に説明を加える。

【0006】

【発明の実施の形態】

(1) 本発明で用いる酸化鉄被覆マイカ

本発明で用いる酸化鉄被覆マイカは、マイカの表面に酸化鉄を被覆したものである。酸化鉄の種類は通常化粧料などで使用されているもので、安全性の確かめられているものであれば何れも使用可能であり、黄色酸化鉄、ベンガラ、黒色酸化鉄等が例示できる。これらは唯一種を被覆させることも可能であるが、二種以上を混合して被覆することも可能である。これらの内、最も好ましいものは三酸化鉄を被覆したものである。被覆量は、粉体全量に対して、5~20重量%になるように被覆するのが好ましく、6~17重量%の被覆がより好ましく、7~16重量%の被覆が更に好ましい。被覆方法は、酸化鉄をメカノケミカルに被覆させる方法、メカノケミカルに被覆させたものを焼き付ける方法、水性媒体中で水酸化鉄を表面に析出させ、これを高温で焼き付ける方法の何れもが可能である。これらの内もっと好ましいものは水性媒体中で水酸化鉄を表面に析出させ、これを高温で焼き付ける方法である。この様なものとしてメルク社製のトランスベアレントオレンジやトランスベアレントイエロー等が既に市販されている。これらの酸化鉄被覆マイカはそのまま本発明の紫外線防護料に配合することもできるが、例えば、メチルヒドロキシポリシロキサン、シリル化剤、フッ化炭化水素化剤、金属石鹸、アミノ酸誘導体等で表面を処理して用いることもできる。これらのものも本発明の酸化鉄被覆マイカに含まれる。このものは、本発明の紫外線防護料では、防護料全量に対して0.1~5重量%含有させるのが好ましく、0.3~4重量%含有させるのがより好ましく、0.5~3重量%含有させるのが更に好ましい。

【0007】(2) 本発明で用いる金属酸化物被覆セリサイト

本発明で用いる金属酸化物被覆セリサイトはセリサイトの表面に金属酸化物を被覆したものであり、被覆する金属酸化物としては、例えば、酸化鉄、酸化亜鉛、二酸化チタン、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、二酸化珪素等が好ましく例示できる。これらは唯一種を用いて被覆しても良いし、二種以上を用いて被覆しても良い。これらの金属酸化物の内最も好ましいものは、二酸化チタンを主とする組成のものである。本発明で被覆されるセリ

サイトとしては、セリサイトであれば特段の限定を受けずに用いることができるが、セリサイトを劈開して得られる劈開セリサイトを用いるのが特に好ましい。これは、白浮きを抑える効果と延展性の良さを有しているため、均一な仕上がりが要求される紫外線防護料に適しているためである。セリサイトを被覆する金属酸化物の量であるが、粉体全量に対し20～40重量%が好ましく、23～37重量%がより好ましく、25～35重量%が更に好ましい。被覆方法は、金属酸化物をメカノケミカルに被覆させる方法、メカノケミカルに被覆させたものを焼き付ける方法、水性媒体中で金属の水酸化物を表面に析出させ、これを高温で焼き付ける方法の何れもが可能である。これらの内もっと好ましいものは水性媒体中で水酸化物を表面に析出させ、これを高温で焼き付ける方法である。この様なものとして二酸化チタンを劈開セリサイトに被覆した触媒化成社製のチタンセリサイト等が既に市販されている。本発明では金属酸化物被覆セリサイトとしてこのものを用いるのが特に好ましい。これらの金属酸化物被覆セリサイトはそのまま本発明の紫外線防護料に配合することもできるが、例えば、メチルヒドロキシポリシロキサン、シリル化剤、フッ化炭化水素化剤、金属石鹸、アミノ酸誘導体等で表面を処理して用いることもできる。これらのものも本発明の金属酸化物被覆セリサイトに含まれる。本発明の紫外線防護料に於ける、これら金属酸化物被覆セリサイトの好ましい含有量は、10～50重量%であり、より好ましくは15～45重量%であり、更に好ましくは20～40重量%である。

【0008】(3) 本発明で用いる二酸化チタン

本発明で用いる二酸化チタンは、通常化粧品で使用されているものであれば特段の限定を受けずに用いることができる。例えば、ルチル型二酸化チタン、アナタース型二酸化チタン、それらの粒子径を小さくそろえたもの等である。これら二酸化チタンはそのまま本発明の紫外線防護料に配合することもできるが、例えば、メチルヒドロキシポリシロキサン、シリル化剤、フッ化炭化水素化剤、金属石鹸、アミノ酸誘導体等で表面を処理して用いることもできる。これらのものも本発明の二酸化チタンに含まれる。これらは何れも化粧料の汎用原料として市販されている。本発明の紫外線防護料に於ける好ましい含有量は1～20重量%であり、より好ましくは5～20重量%であり、更に好ましくは10～20重量%である。

【0009】(4) 本発明の紫外線防護料

本発明の紫外線防護料は、酸化鉄被覆マイカと金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタンとを含有する事を特徴とする。ここで、本発明で言う紫外線防護料とは、紫外線から皮膚を防護する皮膚外用剤であって、化粧料又は*

* 医薬の何れの分類のものも可能である。これらの内、化粧料では粉体配合量が多く、最も本発明の効果が期待されるメークアップ化粧料が好ましく、皮膚外用医薬では、紫外線が関与する光毒性が懸念されている非ステロイド系抗炎症剤を有効成分として含有するものが好ましい。これは、本発明の紫外線防護剤が紫外線の肌への到達を抑制する作用を有するため、光毒性の発現を良く抑制しうるからである。剤形的にも、ローション、乳液、成形粉体、オイルゲル製剤何れもが可能である。これらの内好ましい剤形は、成形粉体である。これは、本発明の防護料のもっているのびが良い特性を最も生かせる剤形であるからである。本発明の紫外線防護料では、酸化鉄被覆マイカと金属酸化物被覆セリサイトと二酸化チタン以外に、通常皮膚外用剤で用いられる任意成分を含有することができる。この様な任意成分としては、例えば、ワセリンやマイクロクリスタリンワックス等のような炭化水素類、ホホバ油やゲイロウ等のエステル類、牛脂、オリーブ油等のトリグリセライド類、セタノール、オレイルアルコール等の高級アルコール類、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸、グリセリンや1, 3-ブタンジオール等の多価アルコール類、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、エタノール、カーボポール等の増粘剤、防腐剤、紫外線吸収剤、抗酸化剤、色素、粉体類等が例示できる。本発明の紫外線防護料では、球状アクリル粉体等の球状粉体やシリカゲルを含有させることが好ましい。これは延展性を更に良くするからである。本発明の紫外線防護料は、これら以外に更に必要に応じて、抗炎症剤や鎮痛解熱剤等の医薬成分等を含有することができる。これらの成分を通常の方法に従って処理することによって本発明の紫外線防護料は製造できる。かくして得られた本発明の紫外線防護料は優れた紫外線防護作用を有しているにも関わらず白浮きせず、皮膚表面に一樣に塗布できる。

【0010】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0011】<実施例1>

製造例

下記に示す処方に従って、紫外線防護料(化粧料)を作成した。即ち、Iの成分をヘンシェルミキサーで良く混合した後、1mm丸穴スクリーン装着バルベライザーで粉砕し、ヘンシェルミキサーに戻し、混合しながら口を徐々に加えた。これを1mmヘリングボンスクリーン装着バルベライザーで仕上げ粉砕し、金皿に充填し加圧成形し紫外線防護料を得た。

イ
シリカゲル

15 重量部

5	6
黄色酸化鉄	2 重量部
ベンガラ	0.5 重量部
トランスベアレントオレンジ	4 重量部
チタンセリサイト	35 重量部
二酸化チタン(ルチル型)	10 重量部
マイカ	10 重量部
タルク	10 重量部
ロ	
ジメチコン(100センチストークス)	10 重量部
ジメチコン(1000センチストークス)	3.5 重量部

【0012】＜実施例2＞

使用試験

上記実施例1の本発明の紫外線防護剤について、専門パネラー5名を用いてその使用性と仕上がりについて試験した。比較例として、トランスベアレントオレンジをマイカに置換した比較例1、チタンセリサイトを二酸化チタンに置換した比較例2、トランスベアレントオレンジをマイカに、チタンセリサイトを二酸化チタンに置換した比較例3を用いた。評価項目とその判定基準は、白浮きの有無；白浮きが全く目立たない(評点4)、白浮きが殆ど目立たない(評点3)、白浮きが多少見られる(評点2)、白浮きがやや目立つ(評点1)、白浮きがはっきり目立つ(評点0)、化粧仕上りの一様性；仕上がり完璧に同様である(評点4)、化粧仕上りが殆ど同様である(評点3)、化粧仕上りがかなり同様である(評点2)、化粧仕上りにややムラがある(評点1)、化粧仕上りにムラがある(評点0)であり、採点には小数点以下も許容した。結果を平均評点として表1に示す。これより、本発明の紫外線防護剤は白浮きせず様に塗布しうることが判る。

【0013】

【表1】

サンプル	白浮きの有無	化粧仕上りの一様性
実施例1	3.6	3.4
比較例1	2.8	2.8
比較例2	2.1	1.8
比較例3	1.3	1.2

【0014】＜実施例3＞

紫外線防護試験

ハートレー系白色種雄性モルモット1群3匹を用いて、実施例2で用いた、実施例1の紫外線防護剤、比較例1～3について、BLBランプとSEランプを同数装着した光源を用いて紫外線保護作用を調べた。各動物は背部*

イ

球状アクリル粉体
黄色酸化鉄
ベンガラ

15 重量部
2 重量部
0.5 重量部

*を剃毛した上で左側を遮光し、右側に部位を作成し照射を開始した。一定時間ごとにこの部位を一つずつ遮光し、照射後24時間に皮膚反応を観察し、明らかな紅斑の現れた時間をMEDとした。判定後、右側を遮光し、左側には0.5gの検体をバフで塗布し、その一時間後MEDの2倍の時間同じ光源で照射を行った。照射後24時間に皮膚反応について点状の紅斑の強度とその出現例数を観察した。紅斑の強度は++：浮腫を伴う紅斑、+：明瞭な紅斑、±：不明瞭な紅斑である。通常であれば、紫外線防護剤によって紅斑を生じる照射量ではないが、仕上がり一様性が欠如すると塗布の薄いところに紅斑が出現する。結果を紅斑の強度別出現例数として表2に示す。これより本発明の紫外線防護剤は、化粧仕上りの一様性に優れており、これによって実使用時に於いて優れた紫外線防護作用を発揮することが判る。

【0015】

【表2】

サンプル	++	+	±
実施例1	0	0	0
比較例1	0	1	1
比較例2	1	0	1
比較例3	1	1	1

【0016】＜実施例4＞

製造例

下記に示す処方に従って、紫外線防護料(化粧料)を作成した。即ち、イの成分をヘンシェルミキサーで良く混合した後、1mm丸穴スクリーン装着バルベライザーで粉碎し、ヘンシェルミキサーに戻し、混合しながらロを徐々に加えた。これを1mmヘリングボーンスクリーン装着バルベライザーで仕上げ粉碎し、金皿に充填し加圧成形し紫外線防護料を得た。このものは実施例3の方法で紫外線防護作用を調べたところ、紅斑の出現を見なかった。

(5)

特開平10-194944

7

8

トランスベアレントオレンジ

1 重量部

チタンセリサイト

39 重量部

二酸化チタン(ルチル型)

10 重量部

マイカ

9 重量部

タルク

10 重量部

ロ

ジメチコン(100センチストークス)

10 重量部

ジメチコン(1000センチストークス)

3.5 重量部

【0017】<実施例5>

製造例

下記に示す処方に従って、紫外線防護料(化粧料)を作成した。即ち、イの成分をヘンシェルミキサーで良く混合した後、1mm丸穴スクリーン装着バルベライザーで粉砕し、ヘンシェルミキサーに戻し、混合しながらロを*

* 徐々に加えた。これを1mmヘリングボーンスクリーン

10 装着バルベライザーで仕上げ粉砕し、金皿に充填し加圧成形し紫外線防護料を得た。このものは実施例3の方法で紫外線防護作用を調べたところ、3例中1例士の点状紅斑の出現を見た。

イ

ナイロンパウダー

15 重量部

黄色酸化鉄

1 重量部

ベンガラ

0.5 重量部

トランスベアレントオレンジ

1 重量部

チタンセリサイト

10 重量部

二酸化チタン(ルチル型)

20 重量部

マイカ

19 重量部

タルク

20 重量部

ロ

ジメチコン(100センチストークス)

10 重量部

ジメチコン(1000センチストークス)

3.5 重量部

【0018】<実施例6>

製造例

下記処方に従って、紫外線防護剤を作成した。即ち、イを室温で良く混練りし、これをロを加えて希釈し80℃ 30に加熱した。別途、ハを1mmヘリングボーンスクリー※

※ン装着バルベライザーで粉砕しておき、このものを更に加え、良く分散させた。これに80℃に加熱しておいたニを徐々に加え乳化した。これを攪拌冷却し紫外線防護剤を得た。このものは実施例3の試験で紅斑の出現を認めなかった。

イ

トリグリセリンジイソステアレート

5 重量部

マルチトール70%水溶液

5 重量部

グリセリン

5 重量部

1,3-ブタンジオール

5 重量部

メチルパラベン

0.3 重量部

ブチルパラベン

0.1 重量部

ロ

流動パラフィン

20 重量部

ハ

トランスベアレントオレンジ

2 重量部

トランスベアレントイエロー

1 重量部

チタンセリサイト

20 重量部

微粒子二酸化チタン(ルチル型)

1 重量部

ニ

水

35.6 重量部

【0019】<実施例7>

製造例

下記処方に従って、紫外線防護剤を作成した。即ち、イ★50

★を室温で良く混練りし、これをロを加えて希釈し80℃に加熱した。別途、ハを1mmヘリングボーンスクリーン装着バルベライザーで粉砕しておき、このものを更に

加え、良く分散させた。これに80℃に加熱しておいた
ニを徐々に加え乳化した。これを攪拌冷却し紫外線防護*

* 剤を得た。このものは実施例3の試験で紅斑の出現を認
めなかった。

イ		
トリグリセリンジイソステアレート	5	重量部
マルチトール70%水溶液	5	重量部
グリセリン	5	重量部
1, 3-ブタンジオール	5	重量部
メチルパラベン	0.3	重量部
ブチルパラベン	0.1	重量部
インドメタシン	1	重量部
ロ		
流動パラフィン	20	重量部
ハ		
トランスベアレントオレンジ	2	重量部
トランスベアレントイエロー	1	重量部
チタンセリサイト	20	重量部
微粒子二酸化チタン(ルチル型)	1	重量部
ニ		
水	34.6	重量部

【0020】<実施例8>

製造例

下記処方に従って、紫外線防護剤を作成した。即ち、イ
を室温で良く混練りし、これをロを加えて希釈し80℃
に加熱した。別途、ハを1mmヘリングボーンスクリー※

20※ン装着バルベライザーで粉碎しておき、このものを更に
加え、良く分散させた。これに80℃に加熱しておいた
ニを徐々に加え乳化した。これを攪拌冷却し紫外線防護
剤を得た。このものは実施例3の試験で紅斑の出現を認
めなかった。

イ		
トリグリセリンジイソステアレート	5	重量部
マルチトール70%水溶液	5	重量部
グリセリン	5	重量部
1, 3-ブタンジオール	5	重量部
メチルパラベン	0.3	重量部
ブチルパラベン	0.1	重量部
イブプロフェン	1	重量部
ロ		
流動パラフィン	20	重量部
ハ		
トランスベアレントオレンジ	2	重量部
トランスベアレントイエロー	1	重量部
チタンセリサイト	20	重量部
微粒子二酸化チタン(ルチル型)	1	重量部
ニ		
水	34.6	重量部

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、白浮きしない均一に保★

★護しうる紫外線防護料が提供できる。